

013800846

WPI Acc No: 2001-285058/ 200130

New catalytic composition used for e.g. (injection) molding resins,
contains a cationic polymerization initiator, and a compound which reacts
with acidic substances generated from the initiator

Patent Assignee: NIPPON SODA CO (NIPS)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
-----------	------	------	-------------	------	------	------

JP 2000336109	A	20001205	JP 99147125	A	19990526	200130 B
---------------	---	----------	-------------	---	----------	----------

Priority Applications (No Type Date): JP 99147125 A 19990526

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

JP 2000336109	A		9	C08F-004/00	
---------------	---	--	---	-------------	--

Abstract (Basic): JP 2000336109 A

NOVELTY - A catalytic composition contains:

(a) a cationic polymerization initiator; and

(b) a compound which neutralizes acidic substances generated from
the initiator to produce water-insoluble (or hardly soluble) compounds.

DETAILED DESCRIPTION - An INDEPENDENT CLAIM is also included for
new curing resin compositions containing the above catalytic
composition, cation polymerization-oriented compounds (preferably,
epoxy compounds or oxetane compounds) and optionally radical
polymerization-oriented compounds.

USE - Used for (injection) molding resins, paints, adhesives,
encapsulating agents and inks.

ADVANTAGE - The present curing resin compositions are hardened in a
short time by applying heat or light, and the hardened substances have
good properties.

pp; 9 DwgNo 0/0

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-336109

(P2000-336109A)

(43) 公開日 平成12年12月5日 (2000.12.5)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-コ-ト* (参考)
C 0 8 F 4/00		C 0 8 F 4/00	4 J 0 0 5
C 0 8 G 59/02		C 0 8 G 59/02	4 J 0 1 5
65/10		65/10	4 J 0 3 1
65/18		65/18	4 J 0 3 6
85/00		85/00	
審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 9 頁)			

(21) 出願番号 特願平11-147125

(22) 出願日 平成11年5月26日 (1999.5.26)

(71) 出願人 000004307

日本曹達株式会社

東京都千代田区大手町2丁目2番1号

(72) 発明者 高橋 栄治

千葉県市原市五井南海岸12-54 日本曹達株式会社機能製品研究所内

(72) 発明者 白井 昭宏

千葉県市原市五井南海岸12-54 日本曹達株式会社機能製品研究所内

(74) 代理人 100107984

弁理士 廣田 雅紀

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 触媒組成物及び硬化性組成物

(57) 【要約】

【課題】 カチオン重合性化合物の硬化性や硬化物特性を低下させることなく、残存する酸の影響を克服したカチオン重合触媒組成物及びそれを含む硬化性樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 光カチオン重合開始剤又は熱カチオン重合開始剤と、カチオン重合時にカチオン重合開始剤より発生する酸性物質と硬化反応終了後に中和反応して水又は有機化合物に不溶性又は難溶性化合物を生成する水又は有機化合物に不溶性又は難溶性の化合物（例えば、カルシウム、マグネシウム、ストロンチウム等アルカリ土類金属塩化合物）と、エポキシ化合物又はオキシタン化合物等のオキシラン化合物などのカチオン重合性化合物から硬化性樹脂組成物を調製する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 カチオン重合開始剤と、カチオン重合時にカチオン重合開始剤より発生する酸性物質と硬化反応終了後に中和反応して水に不溶性又は難溶性化合物を生成する化合物とを含有することを特徴とするカチオン重合触媒組成物。

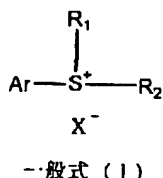
【請求項2】 カチオン重合時にカチオン重合開始剤より発生する酸性物質と硬化反応終了後に中和反応して水に不溶性又は難溶性化合物を生成する化合物が、水に不溶性又は難溶性の化合物であることを特徴とする請求項1記載のカチオン重合触媒組成物。

【請求項3】 カチオン重合時にカチオン重合開始剤より発生する酸性物質と硬化反応終了後に中和反応して水に不溶性又は難溶性化合物を生成する化合物が、アルカリ土類金属塩化合物又はアルカリ土類金属塩化合物との複塩であることを特徴とする請求項1記載のカチオン重合触媒組成物。

【請求項4】 アルカリ土類金属が、カルシウム、マグネシウム、及びストロンチウムより選ばれる少なくとも1種以上のアルカリ土類金属であることを特徴とする請求項3記載のカチオン重合触媒組成物。

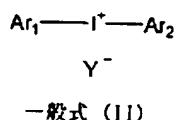
【請求項5】 カチオン重合開始剤が、熱カチオン重合開始剤又は光カチオン重合開始剤であることを特徴とする請求項1～4のいずれか記載のカチオン重合触媒組成物。

【請求項6】 カチオン重合開始剤が、一般式(I)【化1】



(式中、Arは置換されていてもよいフェニル基又は置換されていてもよいナフチル基を表わし、R₁はC1～C8のアルキル基又は置換されていてもよいフェニル基を表わし、R₂は置換されていてもよいフェニル基、置換されていてもよいナフチル基、置換されていてもよいアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、又はインダニル基を表わし、Xは非求核性のアニオン残基を表わす。) で表わされるスルホニウム塩、及び/又は一般式(II)

【化2】



(式中、Ar₁、Ar₂は、それぞれ独立に、置換されていてもよいフェニル基又は置換されていてもよいナフチル基を表わし、Yは非求核性のアニオン残基を表わ

す。) で表わされるヨウドニウム塩化合物であることを特徴とする請求項5記載のカチオン重合触媒組成物。

【請求項7】 請求項1～6のいずれか記載のカチオン重合触媒組成物とカチオン重合性化合物とを含むことを特徴とする硬化性樹脂組成物。

【請求項8】 カチオン重合性化合物が、オキシラン化合物であることを特徴とする請求項7記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項9】 オキシラン化合物が、エポキシ化合物又はオキセタン化合物であることを特徴とする請求項8記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項10】 硬化性樹脂組成物が、さらにラジカル重合性化合物を含むことを特徴とする請求項7～9のいずれか記載の硬化樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、カチオン重合触媒組成物やそれを含む硬化性樹脂組成物に関し、更に詳しくは、カチオン重合時にカチオン重合開始剤より発生し、カチオン重合性化合物の硬化物中に残存するイオンの影響を改善することが可能なカチオン重合触媒組成物やそれを含む硬化性樹脂組成物に関する。本発明の硬化性組成物は、加熱又は光により、短時間で硬化することが可能であり、その硬化物は優れた特性を有するとともに、カチオン重合性硬化物中に残存するイオンの影響を改善できるため、これまで適応が困難と思われていた成型樹脂、注型樹脂、塗料、接着剤、封止剤及びインキ等へ好適に用いることができる。

【0002】

【従来の技術】従来、熱カチオン重合開始剤として、スルホニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩等のオニウム塩及びシラノール・アルミニウム錯体等が知られており、例えば、これら熱カチオン重合開始剤は、特開平1-96169号公報、特開平2-1470号公報、特開平2-255646号公報、特開平2-268173号公報、特開平3-11044号公報、特開平3-115262号公報、特開平4-11177号公報、特開平4-327574号公報、特開平4-308563号公報、特開平4-328106号公報、特開平5-132461号公報、特開平5-132462号公報、特開平5-140132号公報、特開平5-140209号公報、特開平5-140210号公報、特開平5-170737号公報、特開平5-230190号公報、特開平5-230189号公報、特開平6-271532号公報、特開平6-271544号公報、特開平6-321897号公報、特開平6-321195号公報、特開平6-345726号公報、特開平6-345733号公報、特開平6-814754号公報、特開平7-25852号公報、特開平7-25863号公報、特開平7-89909号公報等に記載されている。

【0003】また、光カチオン重合開始剤として、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩等のオニウム塩が知られており、これら光カチオン重合開始剤は、例えば、特開昭50-151997号公報、特開昭50-158680号公報、特開昭50-151996号公報、特開平2-178303号公報等に記載されており、光、電子線、X線等の放射線によりエポキシ化合物等のカチオン重合性化合物を硬化させる触媒として使用できることが記載されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】カチオン重合触媒を用いる硬化システムは、短時間で硬化することが可能なため、生産性が高く、省エネ・省資源に適しており、炭酸ガス排出が少なくなることから環境面でも優れている。しかも、硬化モノマーにエポキシ化合物を使用できるため、硬化物特性にも優れていると言われている。しかし、カチオン硬化システムは、重合活性種に強酸を利用しているため、硬化物に酸が残存することになる。また、その多くは分解してフッ化水素酸を遊離してくるため、安全性や腐食性に問題があることが指摘されている。これを解決する最も簡単な方法は、酸の中和剤として塩基性化合物を併用することであるが、この場合確かに酸性イオンの影響は無くなることになるが、硬化性が極端に悪くなることや中和塩が溶出し、硬化物の物性に悪影響を与えることがあることが問題になる。

【0005】これらのことから、現状ではカチオン重合触媒を使用した硬化系では、実用性のある硬化性や硬化物特性を満足し、残存する酸の影響を克服した組成物を得ることは困難であるとされてきた。本発明は、これらの事情からなされたものであり、その課題は、カチオン重合性化合物の硬化性や硬化物特性を低下させることなく、残存する酸の影響を克服したカチオン重合触媒組成物及びそれを含む硬化性樹脂組成物を提供することにある。

【0006】

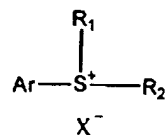
【課題を解決するための手段】本発明者等は、前記課題を解決するため鋭意検討したところ、カチオン重合開始剤、及びアルカリ土類金属塩化合物等のカチオン重合時にカチオン重合開始剤より発生する酸性物質と硬化反応終了後に反応して中和する化合物であって、酸性物質と反応して生成した化合物が水に対して不溶性又は難溶性化合物である化合物、すなわちカチオン重合時にカチオン重合開始剤より発生する酸性物質と硬化反応終了後に中和反応して水に不溶性又は難溶性化合物を生成する化合物からなるカチオン重合触媒組成物を使用することで、カチオン重合性化合物の硬化性や硬化物特性を低下させることなく、残存する酸の影響を克服した硬化性樹脂組成物となることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】すなわち本発明は、カチオン重合開始剤

と、カチオン重合時にカチオン重合開始剤より発生する酸性物質と硬化反応終了後に中和反応して水に不溶性又は難溶性化合物を生成する化合物とを含有することを特徴とするカチオン重合触媒組成物（請求項1）や、カチオン重合時にカチオン重合開始剤より発生する酸性物質と硬化反応終了後に中和反応して水に不溶性又は難溶性化合物を生成する化合物が、水に不溶性又は難溶性の化合物であることを特徴とする請求項1記載のカチオン重合触媒組成物（請求項2）や、カチオン重合時にカチオン重合開始剤より発生する酸性物質と硬化反応終了後に中和反応して水に不溶性又は難溶性化合物を生成する化合物が、アルカリ土類金属塩化合物又はアルカリ土類金属塩化合物との複塩であることを特徴とする請求項1記載のカチオン重合触媒組成物（請求項3）や、アルカリ土類金属が、カルシウム、マグネシウム、及びストロンチウムより選ばれる少なくとも1種以上のアルカリ土類金属であることを特徴とする請求項3記載のカチオン重合触媒組成物（請求項4）や、カチオン重合開始剤が、熱カチオン重合開始剤又は光カチオン重合開始剤であることを特徴とする請求項1～4のいずれか記載のカチオン重合触媒組成物（請求項5）に関する。

【0008】また本発明は、カチオン重合開始剤が、一般式（I）

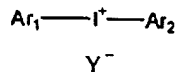
【化3】



一般式（I）

（式中、Arは置換されていてもよいフェニル基又は置換されていてもよいナフチル基を表わし、R₁はC1～C8のアルキル基又は置換されていてもよいフェニル基を表わし、R₂は置換されていてもよいフェニル基、置換されていてもよいナフチル基、置換されていてもよいアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、又はインダニル基を表わし、Xは非求核性のアニオン残基を表わす。）で表わされるスルホニウム塩、及び／又は一般式（II）

【化4】



一般式（II）

（式中、Ar₁、Ar₂は、それぞれ独立に、置換されていてもよいフェニル基又は置換されていてもよいナフチル基を表わし、Yは非求核性のアニオン残基を表わす。）で表わされるヨウドニウム塩化合物であることを特徴とする請求項5記載のカチオン重合触媒組成物（請求項6）に関する。

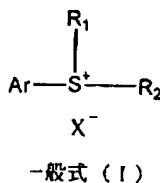
【0009】さらに本発明は、請求項1～6のいずれか記載のカチオン重合触媒組成物とカチオン重合性化合物とを含むことを特徴とする硬化性樹脂組成物（請求項7）や、カチオン重合性化合物が、オキシラン化合物であることを特徴とする請求項7記載の硬化性樹脂組成物（請求項8）や、オキシラン化合物が、エポキシ化合物又はオキシタン化合物であることを特徴とする請求項8記載の硬化性樹脂組成物（請求項9）や、硬化性樹脂組成物が、さらにラジカル重合性化合物を含むことを特徴とする請求項7～9のいずれか記載の硬化樹脂組成物（請求項10）に関する。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明におけるカチオン重合開始剤としては、スルホニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩等のオニウム塩等が使用でき、中でもスルホニウム塩やヨードニウム塩が好ましく使用され、特に下記一般式（I）及び一般式（II）で表されるスルホニウム塩やヨードニウム塩が好ましい。

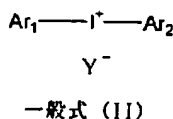
【0011】

【化5】



【0012】

【化6】



【0013】一般式（I）中、Arは置換されていてもよいフェニル基又は置換されていてもよいナフチル基を表わす。置換基としては具体的に、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ｔ-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、プロピル基、ブトキシ基、ヘキシルオキシ基、デシルオキシ基、ドデシルオキシ基等のアルコキシ基、アセトキシ基、プロピオニルオキシ基、デシルカルボニルオキシ基、ドデシルカルボニルオキシ基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ベンゾイルオキシ基等のカルボニル基、フェニルチオ基、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基等を例示することができる。また、置換位置は特に制限されない。

【0014】R₁は、C1～C8のアルキル基又は置換されていてもよいフェニル基を表わす。具体的に、C1～C8のアルキル基として、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ヘ

ンチル基、ヘキシル基等を例示することができる。また、置換されていてもよいフェニル基の置換基として、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ｔ-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、プロピル基、ブトキシ基、ヘキシルオキシ基、デシルオキシ基、ドデシルオキシ基等のアルコキシ基、アセトキシ基、プロピオニルオキシ基、デシルカルボニルオキシ基、ドデシルカルボニルオキシ基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ベンゾイルオキシ基等のカルボニル基、フェニルチオ基、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基等を例示することができ、置換位置は特に限定されない。

【0015】R₂は、置換されていてもよいフェニル基、置換されていてもよいナフチル基、置換されていてもよいアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、又はインダニル基を表わす。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ｔ-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、プロピル基、ブトキシ基、ヘキシルオキシ基、デシルオキシ基、ドデシルオキシ基等のアルコキシ基、アセトキシ基、プロピオニルオキシ基、デシルカルボニルオキシ基、ドデシルカルボニルオキシ基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ベンゾイルオキシ基等のカルボニル基、フェニルチオ基、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基等で特に置換位置を制限されずに置換されていてもよいフェニル基もしくはナフチル基や、メトキシ基、エトキシ基、プロピル基、ブトキシ基、ヘキシルオキシ基、デシルオキシ基、ドデシルオキシ基等のアルコキシ基、アセトキシ基、プロピオニルオキシ基、デシルカルボニルオキシ基、ドデシルカルボニルオキシ基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ベンゾイルオキシ基等のカルボニル基、フェニルチオ基、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基等、もしくはフェニル基等で特に置換位置を制限されずに置換されていてもよいアルキル基や、シクロヘキシル基や、シクロヘキサノニル基や、シクロペンチル基や、1-アセナフテニル基や、ビスシクロノニル基や、ノルボルニル基や、クマリニル基や、ジヒドロベンゾフラニル基や、カンファー基等のビスシクロアルキル基や、アルケニル基や、1-インダニル基や、又は2-インダニル基等を例示することができる。

【0016】Xは非求核性のアニオン残基を表わし、具体的にはB(C₆F₅)₄、SbF₆、AsF₆、PF₆、又はBF₄等を例示することができる。

【0017】一般式（II）の式中、Ar₁、Ar₂は、それぞれ独立に、置換されていてもよいフェニル基又は置

換されていてもよいナフチル基を表わす。置換基として、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、プロピル基、ブトキシ基、ヘキシルオキシ基、デシルオキシ基、ドデシルオキシ基等のアルコキシ基、アセトキシ基、プロピオニルオキシ基、デシルカルボニルオキシ基、ドデシルカルボニルオキシ基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ベンゾイルオキシ基等のカルボニル基、フェニルチオ基、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基等を例示することができる。また、置換位置は特に限定されるものではない。

【0018】Yは非求核性のアニオン残基を表わし、具体的には $B(C_6F_5)_4$ 、 SbF_6 、 AsF_6 、 PF_6 、又は BF_4 等を例示することができる。

【0019】また、カチオン重合時に上記カチオン重合開始剤より発生する酸性物質としては、例えば HPF_6 、 $HSbF_6$ 等を具体的に挙げることができ、更にこれらの分解物である HF 等を例示することができる。

【0020】本発明におけるカチオン重合時にカチオン重合開始剤より発生する酸性物質と硬化反応終了後に中和反応して水に不溶性又は難溶性化合物を生成する化合物（以下「中和剤化合物」という）としては、カチオン重合時にカチオン重合開始剤より発生する酸性物質と硬化反応終了後に反応して中和する化合物であって、酸性物質と反応して生成した化合物が水に対して不溶性又は難溶性となる化合物であればどのようなものでもよく、特に制限されるものではないが、水に対して不溶性又は難溶性の中和剤化合物が好ましい。なお、本発明において、水に対して不溶性又は難溶性である化合物とは、水に対する溶解度（室温で水100gに溶解する溶質のg数）が1.0g以下、好ましくは0.1g以下の化合物をいう。

【0021】中和剤化合物としては、アルカリ土類金属の酸化物、炭酸やカルボン酸等のアルカリ土類金属の弱酸塩などアルカリ土類金属塩化合物、例えばマグネシウム化合物、カルシウム化合物、ストロンチウム化合物やこれらアルカリ土類金属塩化合物の複塩を例示することができる。

【0022】そして、これらアルカリ土類金属塩化合物やそれらの複塩中、水への溶解性が低いものが使用される。また、使用されるアルカリ土類金属塩化合物又はそれらの複塩の粒径は小さい程効果的であり、硬化物の透明性も向上する。一方、使用するアルカリ土類金属塩化合物又はそれらの複塩に樹脂との相溶性を向上させるために、カップリング剤処理をしても性能や硬化性が阻害されない範囲内であればかまわない。

【0023】中和剤化合物として、具体的には以下の化

合物を例示することができる。マグネシウム化合物としては、水酸化マグネシウム、酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、クエン酸マグネシウム、クエン酸水素マグネシウム、酢酸マグネシウム、グルタミン酸マグネシウム、ケイ酸マグネシウム、リン酸マグネシウム、リン酸水素マグネシウム、マグネシウムグルコネート、マグネシウムフェノキシアセテート、マグネシウムアセチルアセテート、マグネシウム2-エチルブチレート、マグネシウム4-ニトロベンジルマロネート等が例示できる。

【0024】また、カルシウム化合物としては、水酸化カルシウム、酸化カルシウム、炭酸カルシウム、クエン酸カルシウム、アスコルビン酸カルシウム、ケイ酸カルシウム、リン酸カルシウム、リン酸水素カルシウム、ケイ酸カルシウムマグネシウム、チタン酸カルシウム、タングステン酸カルシウム、モリブデン酸カルシウム、酸化カルシウム、酢酸カルシウム、安息香酸カルシウム、プロピオン酸カルシウム、乳酸カルシウム、チオグリコール酸カルシウム、アルギン酸カルシウム、アルギン酸カルシウムナトリウム、グルコン酸カルシウム、ホバンテン酸カルシウム、フィチン、カルシウムオキサレート、カルシウムパントテート、カルシウムグリセロホスフェート、ポリカルシウムメタクリレート、カルシウムラクチオネート、カルシウムアセチルアセテート、カルシウムメソタートレート、カルシウムメソキサレート、カルシウム3-メチル-2-オキソブチレート、カルシウム4-メチル-2-オキソバレレート、カルシウムフェニルビルバネート、セルロースヒドロキシアパタイト、カルシウムソルベート等が例示できる。

【0025】そしてまた、ストロンチウム化合物としては、炭酸ストロンチウム、チタン酸ストロンチウム、酢酸ストロンチウム、しゅう酸ストロンチウム、水酸化ストロンチウム、酸化ストロンチウム、過酸化ストロンチウム等を例示することができる。

【0026】これらアルカリ土類塩化合物又はそれらの複塩と同様な効果が期待できるその他の化合物として、ニッケル、鉛、アルミニウム、ガリウム、インジウム、イットリウム、ランタン、セリウム、サマリウム、エルビウム、マンガン(II)、バナジウム(III)、モリブデン(III)、鉄(III)、ビスマス(III)などの下記類似体化合物等が挙げられ、これらを、アルカリ土類金属塩化合物と併用することもできる。その他、一般に知られているイオントラップ剤（例えば東亜合成社製のイグゼ等）を併用することもできる。

【0027】本発明の硬化性樹脂組成物に使用されるカチオン重合性化合物は、一般に知られているカチオン重合性基を有するモノマー、オリゴマーやポリマーであれば何ら制限されることなく使用可能であり、例えば、下記のようなものが例示されるが、好ましくは、エポキシ化合物又はオキセタン化合物等のオキシラン化合物が使用される。

【0028】(a) ビニル化合物として、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-tert-ブトキシスチレン等のスチレン化合物、メチルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、2-フェノキシエチルビニルエーテル、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、ステアリルビニルエーテル、2-アセトキシエチルビニルエーテル等のアルキルビニルエーテル化合物、アリルビニルエーテル、2-メタクリロイルオキシエチルビニルエーテル、2-アクリロイルオキシエチルビニルエーテル等のアルケニルビニルエーテル化合物、フェニルビニルエーテル、p-メトキシフェニルビニルエーテル等のアリールビニルエーテル化合物、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルピロリドン等のカチオン重合性窒素含有化合物、ブタンジオールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、シクロヘキサジオールジビニルエーテル、1, 4-ベンゼンジメタノールジビニルエーテル、ハイドロキノンジビニルエーテル、サゾルシノールジビニルエーテル等の多官能ビニル化合物が挙げられる。

【0029】(b) エポキシ化合物として、フェニルグリシジルエーテル、p-tert-ブチルフェニルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、1, 2-ブチレンオキシド、1, 3-ブタジエンモノオキシド、1, 2-ドデシレンオキシド、エピクロヒドリン、1, 2-エポキシデカン、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、スチレンオキシド、シクロヘキセンオキシド、3-メタクリロイルオキシメチルシクロヘキセンオキシド、3-アクリロイルオキシメチルシクロヘキセンオキシド、3-ビニルシクロヘキセンオキシド等の単官能のモノマー、1, 1, 3-テトラデカジエンジオキシド、リモネンジオキシド、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)カルボキシレート、ジ(3, 4-エポキシシクロヘキシル)アジペート、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、o-, m-, p-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、多価アルコールのポリグリシジルエーテル等の多官能エポキシ化合物が挙げられる。

【0030】(c) ビシクロオルソエステル化合物として、1-フェニル-4-エチル-2, 6, 7-トリオキサビシクロ〔2, 2, 2〕オクタン、1-エチル-4-ヒドロキシメチル-2, 6, 7-トリオキサビシクロ〔2, 2, 2〕オクタン等の化合物が挙げられる。

【0031】(d) スピロオルソカーボネート化合物として、1, 5, 7, 11-テトラオキサスピロ〔5,

5〕ウンデカン、3, 9-ジベンジル-1, 5, 7, 11-テトラオキサスピロ〔5, 5〕ウンデカン、1, 4, 6-トリオキサスピロ〔4, 4〕ノナン、2-メチル-1, 4, 6-トリオキサスピロ〔4, 4〕ノナン、1, 4, 6-トリオキサスピロ〔4, 5〕デカン等の化合物が挙げられる。

【0032】(e) オキセタン化合物として、3, 3-ジメチルオキセタン、3, 3-ビス(クロロメチル)オキセタン、2-ヒドロキシメチルオキセタン、3-メチル-3-オキセタンメタノール、3-メチル-3-メトキシメチルオキセタン、3-エチル-3-フェノキシメチルオキセタン、レゾルシノールビス(3-メチル-3-オキセタニルエチル)エーテル、m-キシリレンビス(3-エチル-3-オキセタニルエチルエーテル)等の化合物が挙げられる。また、これらは、単独もしくは2種以上を併用して用いても差し支えない。

【0033】本発明の硬化性樹脂組成物におけるカチオン重合開始剤、中和剤化合物及びカチオン重合性化合物の配合割合は任意に設定可能であるが、カチオン重合開始剤とカチオン重合性化合物との配合割合は、カチオン重合性化合物100重量部に対し、カチオン重合開始剤0.01~20重量部、好ましくは0.1~10重量部であり、このカチオン重合開始剤量が少ないと、カチオン重合性化合物の硬化性が低下し、過剰であると硬化物の特性が低下する。また、中和剤化合物とカチオン重合性化合物との配合割合は、任意に設定可能であるが、目安としてカチオン重合性化合物100重量部に対し、中和剤化合物0.1~50重量部、好ましくは0.5~20重量部である。また、本発明の硬化性樹脂組成物には、必要に応じて、従来硬化性樹脂組成物に用いられている公知の添加剤を配合することもできる。

【0034】本発明のカチオン重合触媒組成物におけるカチオン重合開始剤として、熱カチオン重合開始剤を用いれば、硬化性樹脂組成物を加熱により硬化することができる。硬化温度は、使用する熱カチオン重合開始剤に依存し、通常、常温から230℃であるが、好ましくは70℃~180℃である。

【0035】また、本発明のカチオン重合触媒組成物におけるカチオン重合開始剤として、光カチオン重合開始剤を用いれば、硬化性樹脂組成物を光によっても硬化することができる。光源としては、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ、クセノンランプ、カーボンアーク灯等が用いられる。また、半導体レーザー、アルゴンレーザー、He-Cdレーザー等のレーザー光や α 線、 β 線、 γ 線、中性子線、X線、加速電子線のような電離性放射線によっても容易に硬化することができる。更に、チオキサントン類等の適当な増感剤を併用すると光硬化性を向上させることができる。

【0036】本発明にかかる硬化性樹脂組成物の硬化物

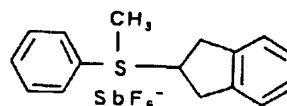
の物性、硬化性等をコントロールする場合にはラジカル重合性化合物を使用することができる。本発明に用いられるラジカル重合性化合物としては、ラジカル重合性のあるモノマー、オリゴマー及びポリマーなら、その種類を問わずどのようなものでも使用しうるが、特に不飽和エステル型の化合物が好ましく、例えばラジカル重合性モノマーとしては、単官能或多官能のアクリレートやメタクリレートモノマー等を、ラジカル重合性オリゴマーとしては、エポキシアクリレート、エポキシメタクリレート、ポリエステルアクリレート、ポリエステルメタクリレート、ポリエーテルアクリレート、ポリエーテルメタクリレート、ポリウレタンアクリレート、ポリウレタンメタクリレート、ポリブタジエンアクリレート、ポリブタジエンメタクリレート等を、ラジカル重合性ポリマーとしては、ポリエステル、ポリブタジエン、ポリエーテル、ウレタン、エポキシ等の各アクリレート、各メタクリレート化合物、不飽和ポリエステル等を例示することができる。また、ラジカル重合性の反応性希釈剤として、アクリル酸、アクリル酸エチル等のアクリル酸エステルモノマー、メタクリル酸、メタクリル酸メチル等のメタクリル酸エステルモノマー、スチレン等を例示することができる。

【0037】

【実施例】以下、本発明を実施例によって更に詳細に説明するが、本発明の技術的範囲は、以下の実施例に限定されるものではない。そして、以下の実施例においては、カチオン重合性化合物として、UCC社製脂環式エポキシ化合物「UVR-6110」や旭電化工業社製ビスフェノールA型エポキシ化合物「KRM-2410」

を、光カチオン重合開始剤として、UCC社製光カチオン重合開始剤「UVI-6990」を、熱カチオン重合開始剤として下式(III)に示される化合物をそれぞれ用いた。また、中和剤化合物としてのアルカリ土類金属塩化合物は試薬で購入したものを使用したが、酸化マグネシウムについては粒径 $0.05\mu\text{m}$ のもの、炭酸ストロンチウムについては粒径 $10\mu\text{m}$ のものを使用した。【0038】

【化7】



式(III)

【0039】実施例1

カチオン重合性化合物「UVR-6110」100重量部に、光カチオン重合開始剤「UVI-6990」4重量部と中和剤化合物として炭酸カルシウムを配合し、三本ロールで混練りした。この配合物をニコレー社製FT-IR (MAGNA760)で照度 $495\text{mw}/\text{cm}^2$ の水銀ランプを使用し、リアルタイムで 790cm^{-1} におけるエポキシの吸収の減少速度を測定した。その結果(UV照射後の反応率)を表1に示す。表1からわかるように、炭酸カルシウムが配合されたことによる光硬化性の低下は見られなかった。

【0040】

【表1】

炭酸カルシウム添加量	2秒後の反応率	10秒後の反応率	30秒後の反応率
無し	30.7%	48.0%	58.7%
1重量部	30.4%	47.4%	58.2%
2重量部	30.4%	48.1%	58.9%
5重量部	30.7%	49.0%	59.2%
10重量部	31.1%	48.5%	58.5%

【0041】実施例2

カチオン重合性化合物「UVR-6110」100重量部に光カチオン重合開始剤「UVI-6990」4重量部と中和剤化合物として炭酸マグネシウム、酸化マグネシウム又は炭酸ストロンチウムを各々2重量部配合し、三本ロールで混練りした。この配合物をニコレー社製FT-IR (MAGNA760)で照度 $20\text{mw}/\text{cm}^2$

の水銀ランプを使用し、リアルタイムで 790cm^{-1} におけるエポキシの吸収の減少速度を測定した。その結果(UV照射後の反応率)を表2に示す。表2にからわかるように、各中和剤化合物が配合されたことによる光硬化性の低下は見られなかった。

【0042】

【表2】

アルカリ土類塩化合物	2秒後の反応率	10秒後の反応率	30秒後の反応率
無し	27.1%	46.4%	55.9%
炭酸マグネシウム	26.3%	45.7%	55.2%
酸化マグネシウム	26.7%	44.9%	55.6%
炭酸ストロンチウム	26.7%	47.0%	56.9%

【0043】実施例3

カチオン重合性化合物「UVR-6110」100重量

部に、光カチオン重合開始剤「UVI-6990」と中和剤化合物としてアルギン酸カルシウムナトリウム、チ

オグリコール酸カルシウム、パントテン酸カルシウム又は水酸化マグネシウムを各々2重量部配合し、三本ロールで混練りした。この配合物をニコレー社製FT-IR (MAGNA760)で照度495mw/cm²の水銀ランプを使用し、リアルタイムで790cm⁻¹におけるエポキシの吸収の減少速度を測定した。その結果(UV

照射後の反応率)を表3に示す。表3からわかるように、各中和剤化合物が配合されたことによる光硬化性の低下は見られなかった。

【0044】

【表3】

アルカリ土類塩化合物	2秒後の反応率	10秒後の反応率	30秒後の反応率
無し	25.1%	42.7%	50.0%
アルギン酸カルシウムナトリウム	24.8%	41.9%	49.1%
チオグリコール酸カルシウム	24.7%	41.9%	48.6%
パントテン酸カルシウム	24.6%	42.1%	48.2%
水酸化マグネシウム	24.4%	42.6%	49.9%
水酸化カルシウム	24.6%	42.0%	48.9%

【0045】実施例4

カチオン重合性化合物「KRM-2410」100重量部に、前記式(III)に示される熱カチオン重合開始剤をγ-ブチロラクトンに溶解した50%溶液2重量部とカルシウム化合物と、中和剤化合物としてマグネシウム化合物又はストロンチウム化合物を配合し、三本ロールで混練りした。この配合物10gをアルミカップに取

り、130℃で30分間熱風オーブンに入れて硬化させた。その硬化状態を表4に示す。表4からわかるように、カルシウム化合物、マグネシウム化合物又はストロンチウム化合物が配合されたことによる熱硬化性の低下は見られなかった。

【0046】

【表4】

番号	アルカリ土類塩化合物	アルカリ土類化合物添加量	硬化状態
1	無し	-	硬化
2	炭酸カルシウム	1.26重量部	1と同様に硬化
3	炭酸カルシウム	2.52重量部	1と同様に硬化
4	クエン酸カルシウム	2.39重量部	1と同様に硬化
5	クエン酸カルシウム	4.78重量部	1と同様に硬化
6	リン酸カルシウム	1.30重量部	1と同様に硬化
7	リン酸カルシウム	2.60重量部	1と同様に硬化
8	ケイ酸カルシウム	1.46重量部	1と同様に硬化
9	ケイ酸カルシウム	2.92重量部	1と同様に硬化
10	アルギン酸カルシウムナトリウム	2.50重量部	1と同様に硬化
11	チオグリコール酸カルシウム	2.32重量部	1と同様に硬化
12	水酸化カルシウム	0.93重量部	1と同様に硬化
13	炭酸マグネシウム	1.22重量部	1と同様に硬化
14	炭酸マグネシウム	2.44重量部	1と同様に硬化
15	リン酸水素マグネシウム	2.19重量部	1と同様に硬化
16	リン酸水素マグネシウム	4.38重量部	1と同様に硬化
17	酸化マグネシウム	0.51重量部	1と同様に硬化
18	酸化マグネシウム	1.01重量部	1と同様に硬化
19	水酸化マグネシウム	0.74重量部	1と同様に硬化
20	炭酸ストロンチウム	1.86重量部	1と同様に硬化
21	炭酸ストロンチウム	3.71重量部	1と同様に硬化

【0047】実施例5

実施例4の熱硬化性テストで得られた硬化物を粉碎し、50mlの蒸留水を用い還流下18時間抽出した。その溶液から固形物を分別し、水溶液を全体として100mlとした。その条件及び結果を表5に示す。表5からわかるように、カルシウム化合物、マグネシウム化合物又

はストロンチウム化合物が配合された硬化物は、陰イオンをトラップすることにより、pHの低下を防ぎ、フリーなフッ素イオン濃度を押さえることができた。

【0048】

【表5】

熱硬化物番号	熱硬化物使用量	pH	フッ素イオン濃度
1	9.07 g	3.00	30.64 ppm
2	9.39 g	7.20	2.39 ppm
4	9.13 g	4.65	4.22 ppm
6	9.29 g	3.40	12.44 ppm
8	9.35 g	6.33	6.43 ppm
12	9.55 g	10.12	0.69 ppm
13	9.64 g	6.45	1.01 ppm
15	9.52 g	3.25	20.29 ppm
17	9.50 g	5.09	0.44 ppm
19	9.53 g	6.22	2.12 ppm
20	9.49 g	6.07	0.47 ppm

【0049】

【発明の効果】本発明の硬化性樹脂組成物は、加熱又は光により、短時間で硬化することが可能であり、その硬化物は優れた特性を有するとともに、カチオン重合性硬

化物中に残存するイオンの影響を改善できるため、これまで適応が困難と思われていた成型樹脂、注型樹脂、塗料、接着剤、封止剤及びインキ等へ好適に用いることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 高橋 弘
千葉県市原市五井南海岸12-54 日本曹達
株式会社機能製品研究所内
(72)発明者 君塚 新一
千葉県市原市五井南海岸12-54 日本曹達
株式会社機能製品研究所内

Fターム(参考) 4J005 AA03 AA04 AA07 BB02
4J015 EA08 EA10
4J031 CB05 CB06
4J036 AD08 AF06 AF08 AJ01 AJ03
AJ08 AJ09 AJ10 FA02 FA10
GA02 GA03 GA21 GA22 GA23
GA24 HA01 HA02 HA03 JA01
JA06 JA07